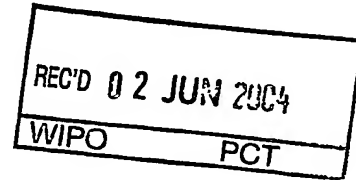


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 18 480.5

**Anmeldetag:** 23. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** ItN-Nanovation GmbH, 66119 Saarbrücken/DE

**Bezeichnung:** Photonischer Kristall

**IPC:** G 02 B, G 02 F, H 01 S

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
im Auftrag

Siegel

## Photonischer Kristall

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines neuen photonischen Kristalles. Photonische Kristalle stellen das optische Analogon zu Halbleitern dar und sind in der Lage Photonen (Lichtteilchen) so zu kontrollieren wie Halbleiter Elektronen.

In Halbleitermaterialien breiten sich Elektronenwellen in einem durch die Kristallatome vorgegebenen periodischen Potential aus. Es kommt zur Ausbildung einer Bandstruktur mit einer Bandlücke, die bestimmte Energiezustände für Elektronen erlaubt oder blockiert. Die Lage und Ausdehnung der Bandlücke kann dabei durch das gezielte Einbringen von Defekten (Dotierung) variiert werden.

Bei Photonischen Kristallen handelt es sich um Materialien mit periodisch variierendem Brechungsindex, was die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in ähnlicher Weise beeinflusst, wie dies für Elektronenwellen in einem Halbleiter der Fall ist. In Photonischen Kristallen führen Mehrfachstreuungen an periodisch angeordneten „dielektrischen Atomen“ zur Ausbildung einer optischen Bandstruktur und somit zur Erzeugung einer Photonischen Bandlücke. Diese Bandlücke bewirkt, dass sich Licht bestimmter Wellenlänge nicht mehr beliebig ausbreiten kann bzw. dass nur bestimmte Wellenlängen den Photonischen Kristall passieren können.

Trotz weitreichender Analogien zwischen elektronischen Wellen in Halbleitern und elektromagnetischen Wellen in photonischen Kristallen gibt es auch markante Unterschiede. So werden Elektronen durch ein skalares Wechselfeld beschrieben, das elektromagnetische Feld besitzt hingegen vektoriellen Charakter. Dass diese Unterschiede sich eher nachteilig auf die Bildung photonischer Bandlücken auswirken, mag man an den wenigen in der Natur vorkommenden Photonischen Kristallen erahnen. Von der Vielfalt optischer Erscheinungen sind lediglich die schillernden Effekte von Opalen und einige Kristallite auf Schmetterlingsflügel auf natürlich vorkommende Photonische Kristalle zurückzuführen.

Durch das Bohren dünner Kanäle in ein Dielektrikum (Silizium) konnten Yablonovitch et. Al. 1991 [Phys. Rev. Lett. 67, 2295 (1991)] erstmals einen Photonischen Kristall

(Yablonovite) mit einer vollständigen Bandlücke im Mikrowellenbereich herstellen. Wissenschaftlich gesehen ein Meilenstein, jedoch hat eine Bandlücke im Mikrowellenbereich keine industrielle Bedeutung. Eine industrielle Bedeutung haben Photonische Kristalle erst, wenn es gelingt, mit diesen Kristallen sichtbares Licht zu schalten, also wenn der Photonische Kristall eine Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich (400-750 nm) besitzt. Der markanteste Nachteil des von Yablonovitch hergestellten Yablonovite ist, dass er sich nicht ohne weiteres miniaturisieren lässt, da man z.B. für Kristallite im sichtbaren Spektralbereich präzise, dreidimensional angeordnete Kanäle mit weniger als 1 µm Durchmesser in Dielektrika bohren müsste. Da dies technisch nicht möglich ist, müssen für Photonische Kristalle im sichtbaren Frequenzbereich neue Herstellungsmethoden entwickelt werden

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Photonischen Kristall herzustellen, dessen Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich liegt. Dazu ist ein Kompositmaterial nötig, mit einem Brechungsindexunterschied von mindestens zwei Einheiten ( $\Delta n = 2$ ).

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Photonischen Kristallen ist es, Dielektrika wie Silizium mit Hilfe lithographischer, maskengestützter Verfahren zu bearbeiten. Diese Verfahren werden heutzutage in der Elektronikindustrie für eine zweidimensionale Strukturierung genutzt. Das lithographische Verfahren ist jedoch nur sehr aufwendig zum dreidimensionalen Strukturieren zu nutzen und bedingt darüber hinaus einen hohen apparativen Aufwand und eine Vielzahl an Prozessschritten. Zur Herstellung von Photonischen Kristallen ist das Verfahren unwirtschaftlich. In der Praxis konzentrieren sich derzeit weltweit alle Bemühungen auf templatgestützte, kolloidale Verfahren.

Ein bekanntes Beispiel zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen über kolloidale Verfahren ist die Herstellung von künstlichen Opalen. Natürliche Opale bestehen aus dreidimensional strukturierten einheitlichen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, was zu charakteristischen Farberscheinungen führt. Dieser Vorgang lässt sich biomimetisch simulieren, indem  $\text{SiO}_2$ -Partikel künstlich hergestellt und in eine wässrige Lösung überführt werden. Nach einer Aufkonzentrierung und der Entfernung von Fremdionen ordnen sich die

SiO<sub>2</sub>-Partikel selbstständig zu dreidimensionalen Strukturen. Man erhält nach einer Temperaturbehandlung künstliche Opale. Diese Selbstorganisation lässt sich nun auch zur Herstellung von Photonischen Kristallen nutzen. Ausgehend von künstlich erzeugten SiO<sub>2</sub>-Partikeln, werden diese zunächst mit einem zweiten Material (üblicherweise Titanalkoholat) beschichtet. Man erhält SiO<sub>2</sub>-Partikeln, die mit einer TiO<sub>2</sub>-Vorstufe beschichtet sind. Nach der Selbstorganisation der beschichteten SiO<sub>2</sub>-Partikeln zu dreidimensionalen Strukturen, werden die jetzt als Templat dienenden SiO<sub>2</sub>-Partikel mittels Flußsäure entfernt und das TiO<sub>2</sub> durch Kalzinieren kristallisiert. Übrig bleibt ein dreidimensionales periodisches Netzwerk aus TiO<sub>2</sub> (ehemals die Zwickel der dreidimensional angeordneten SiO<sub>2</sub>-Partikeln), das Hohlkugeln aus Luft (hier waren früher die SiO<sub>2</sub>-Kugeln) umschließt. Ein so hergestelltes Kompositmaterial (Titandioxyd/Luft) besitzt einen Brechungsindexunterschied von Luft zu TiO<sub>2</sub> von ca. 1.3, was nicht ausreicht, um eine vollständige Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich auszubilden. Dieses Problem ist für den Stand der Technik charakteristisch, auch wenn als Templat Latex, PMMA oder Butylacrylatkugeln verwendet werden. Der Stand der Technik beschreibt nicht die Möglichkeit monodisperse (einheitliche Größe), sich selbstordnende, massive TiO<sub>2</sub>-Partikel zu verwenden und somit die Möglichkeit zu erhalten, nicht nur die Zwickel sondern die Kugeln selbst mit TiO<sub>2</sub> zu füllen. Auch die Möglichkeit, TiO<sub>2</sub>-Hohlkugeln in einem geordneten dreidimensionalen Aufbau herzustellen ist nicht bekannt.

Die Aufgabe, ein Kompositmaterial herzustellen, das periodisch seinen Brechungsindex ändert und dessen Brechungsindexunterschied größer als zwei Einheiten ist konnte nun unter Verwendung von gezielt dotierten und oberflächenbehandelten Nanoteilchen erreicht werden.

Ausgangspunkt für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Herstellung von dotiertem oder wahlweise undotiertem nanoskaligem Titandioxyd, dessen Oberflächen mit einem Metall oder einer Metallvorstufe überzogen ist. Nachdem über Selbstorganisation oder ein klassisches, dem Fachmann bekanntes keramisches Formgebungsverfahren oder unter Verwendung eines Templates eine dreidimensionale Struktur aus diesem Material erzeugt wurde, wird diese Struktur zu einem Kristall verdichtet. Das nanoskalige Titandioxyd ist annähernd kugelförmig, so dass eine Kugelpackung entsteht, wobei die Kugeln aus Titandioxyd und die Zwickel

zwischen den Kugeln mit einem Metall, z.B. Silber aufgefüllt sind. Der Brechungsindexunterschied zwischen Titandioxyd und z.B. Silber liegt deutlich oberhalb zwei Einheiten.

- 5 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung lassen sich die Titandioxyd Nanoteilchen aus einem Single-Source-Precursor herstellen, womit auf molekularer Ebene ein Maßschneiden der Kristallstruktur und somit ein sehr homogenes Dotieren möglich ist. Auf diese Weise lassen sich gezielt Phasenzusammensetzung (Anatas/Rutil) und Fehlstellen (elektronische Eigenschaften) kombinieren, wodurch  
10 sich die Bandlücke des Photonischen Kristalles gezielt beeinflussen bzw. steuern läßt. Eine solche Verknüpfung simultaner Kontrolle der Interaktion eines bifunktionellen Materials mit Photonen und Elektronen ist völlig neu. Ein solches Material weist somit, abhängig von der Art der Zusammensetzung des Materials, eine variable elektronische und photonische Bandlücke auf. Dies geht weit über den  
15 Stand der Technik hinaus.

- Die Dotierung kann nicht nur über einen Single-Source-Precursor erfolgen (hier liegt Matrix- und Dotiermaterial in einer Verbindung bereits vor) sondern auch, wenn bei der Herstellung der Nanoteilchen zwei Precursoren (Matrix- und Dotiermaterial)  
20 eingesetzt werden. Jedoch erreicht man auf diese Weise keine so homogene Dotierung. Die Precursoren werden in beiden Fällen (Single-Source/zwei Precursoren) kontrolliert hydrolysiert. Das Hydrolysat kann direkt zur Herstellung des Photonischen Kristalls dienen, alternativ kann das Hydrolysat aber auch hydrothermal nachkristallisiert werden. Nach der Kristallisation erhält man in beiden  
25 Fällen ein dispergierbares, dotiertes, kristallines  $\text{TiO}_2$ -Nanoteilchen.

- Die so hergestellten dispergierbaren, wahlweise dotierten, kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Nanoteilchen werden in einem zweiten Schritt mit einer Metallverbindung gecoatet. Das Coaten des Titandioxyds kann entweder ausgehend von einer Edelmetallsalzlösung  
30 nach DE (Kern-Hülle) erfolgen, in der beschrieben wird, dass sich eine Edelmetallschicht auf Titandioxydschicht unter Verwendung von Licht oder Enzymen realisieren lässt. In diesem Falle lässt sich die Dicke und Homogenität der Metallschicht sehr einfach steuern. Ein Coaten der  $\text{TiO}_2$ -Nanoteilchen ist auch direkt durch die Umsetzung von  $\text{TiO}_2$ -Nanoteilchen mit einem Edelmetallsol möglich.

- Durch Einstellung der Schichtdicke, Variation des Basismaterials ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und des darauf abgeschiedenen Metalls (Pd, Pt, Au, Ag, Cu bzw. Legierungen daraus) kann der Brechungsindexunterschied über einen großen Bereich beliebig variiert werden.

- So hergestellte Nanoteilchen werden in eine dreidimensionale Struktur überführt. Dies geschieht entweder über Selbstorganisation, oder über ein klassisches, dem Fachmann bekanntes keramisches Formgebungsverfahren, wie Pressen, Elektrophorese, Schlickerguß etc. oder aber unter Verwendung eines Templates. In letzterem Fall wird z.B. zunächst ein Basistemplat (z.B. dreidimensional angeordnete  $\text{SiO}_2$ -Kugeln) hergestellt, dessen Hohlräume mit einem polymerisierbaren Monomer ausgefüllt werden. Nach der Polymerisation des Monomeren wird das erste Templat entfernt. Es entsteht ein Negativ des ersten Templates aus dem 2. Templat. Die so entstandenen Hohlräume werden mit den Nanoteilchen ausgefüllt. Danach wird das zweite Templat chemisch oder thermisch entfernt. Je nach Wahl des 2. Templates können  $\text{TiO}_2$ -Hohl- oder Vollkugeln hergestellt werden. Geometriebestimmend ist das erste Templat, dessen Struktur auch in der letztendlich erhaltenen Anordnung wiedergefunden wird. Ein immenser Vorteil dieses Verfahren ist auch, dass die Ausbildung einer festen  $\text{TiO}_2$ -Struktur direkt, ohne Kalzinierungsschritt, gelingt, was deutlich über den Stand der Technik hinausgeht, da so u.a. keine sonst übliche Segregation der Dotierungen an den Korngrenzen erfolgt.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung, ohne sie einzuschränken

### Beispiel 1

Die Herstellungsmethode umfasst mehrere Schritte. In einem ersten Schritt erfolgt  
5 die Herstellung eines kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Kristalltemplats. Dieses wird aus einem Gel  
gewonnen, welches wiederum durch Hydrolyse von 38,0 g TEOS (Tetraethoxysilan)  
in 100 g Ethanol mit 34,2 g Wasser und 4,0 g Essigsäure hergestellt wird. Durch  
sukzessive Entfernung des Lösungsmittels bildet sich in einem Gefäß eine  
10 dreidimensionale Struktur aus regelmäßig angeordneten  $\text{SiO}_2$ -Kugeln aus, mit einer  
Teilchengröße zwischen 5 und 500 nm, bevorzugt 250 nm. Die Lücken zwischen den  
 $\text{SiO}_2$ -Kugeln werden im nächsten Schritt mit Methyl-methacrylat gefüllt und zu Poly-  
methyl-methacrylat polymerisiert. Nach vollständiger Polymerisation werden die  
15  $\text{SiO}_2$ -Kugeln durch 2 N Natronlauge bei 35° C aufgelöst. Die so entstandenen Löcher  
werden mit einem Titan-Alkoholat-Oligomer gefüllt, welches mit z.B. Al, Ga, Gd, Ge  
dotiert sein kann und als Single-Source Precursor hergestellt worden ist. Dieses wird  
bei Temperaturen kleiner 250° C und Druck größer 1 bar in kugelförmige  $\text{TiO}_2$ -  
Partikel überführt. Anschließend wird das PMMA durch Hitze und/oder ein  
Lösungsmittel z.B. Aceton entfernt. Um eine höhere Differenz der Brechungsindizes  
zu erhalten, werden die kugelförmigen  $\text{TiO}_2$ -Partikel in einem letzten Schritt  
20 nasschemisch durch Reduktion mit einer Metallschicht aus z.B. Ag, Au, Pt, Pd  
überzogen.

## Patentansprüche

1. Photonischer Kristall und Verfahren zu dessen Herstellung, dadurch gekennzeichnet, dass

a) der Photonische Kristall durch Lichtwellenlängen zw. 400 und 700 nm schaltbar ist oder

b) der Unterschied der Brechungsindices zwischen den, den photonischen Kristall bildenden Materialien, größer oder gleich zwei ist

2. Photonischer Kristall nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptkomponente Titandioxyd ist

3. Photonischer Kristall nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Titandioxyd gitterdotiert ist

4. Photonischer Kristall nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Titandioxyd gitterdotiert ist, bevorzugt wurde die Dotierung über einen Single-Source Precursor eingebracht

5. Photonischer Kristall nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente ein Metall ist

6. Photonischer Kristall nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall bevorzugt aus der 1 und 2 Hauptgruppe des Periodensystems kommt, besonders bevorzugt Kupfer, Gold und Silber.

7. Photonischer Kristall nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er entweder über Selbstorganisation, oder über ein klassisches, dem Fachmann bekanntes keramisches Formgebungsverfahren, wie Pressen, Elektrophorese, Schlickerguß etc. oder aber unter Verwendung eines Templates gebildet wurde

8. Photonischer Kristall mit einer variablen, durch die Zusammensetzung steuerbaren elektronischen und photonischen Bandlücke



9. Anwendung des Photonischen Kristalles in Hochleistungsminiaturlasern, optischen Fasern, Ultraweißpigmenten, RF-Antennen und -Reflektoren, LED's, sowie in photonischen Schaltkreisen.

## **Zusammenfassung**

### **Photonischer Kristall**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kristalles, der für Lichtwellen bestimmter Wellenlänge durchlässig ist.